

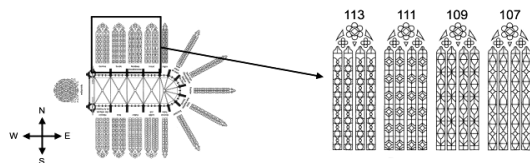


Színes ablakok a részecskék sugarában

A párizsi Notre-Dame tetőszerkezetét, huszártornyát pusztító 2019-es tűz óta nagy figyelem övezi a középkori katedrális helyreállítását. A közelében áll a sokkal kisebb, varázslatos Sainte-Chapelle, amelynek üveglablakait a közelmúltban restaurálták, így a kémikusok megvizsgálhatták néhány 13. századi üveg összetételét.

A „kápolna” 660 négyzetméternyi üveglablaka néhány év alatt készült el. Nagyon sok lapocska még ma is ép, de a keletkezésükről nem maradt fenn írás. A restaurálás során lehetőség nyílt arra, hogy az északi oldal négy üveglablakának tíz kis lapját roncsolásmentes elemzésnek vessék alá.

Az összetételt ionnyaláb-analitikai (Ion Beam Analysis, IBA) módszerrel vizsgálták: erre a Louvre föld alatti laboratóriumában felállított AGLAÉ részecskegyorsító mellett nyílt lehetőség. A munka során PIXE (Particle Induced X-ray Emission) és PIGE (Particle Induced Gamma Emission) eljárást használtak. A PIXE-vel a nátrium és az urán közötti elemek mérhetők gyorsan, nagy érzékenységgel, a PIGE a könnyűelem-összetétel letapogatására alkalmas. A lapok színét érintésmentes mérésre kifejlesztett, hordozható optikai spektrométerrel vizsgálták az UV-látható tartományban. [1]

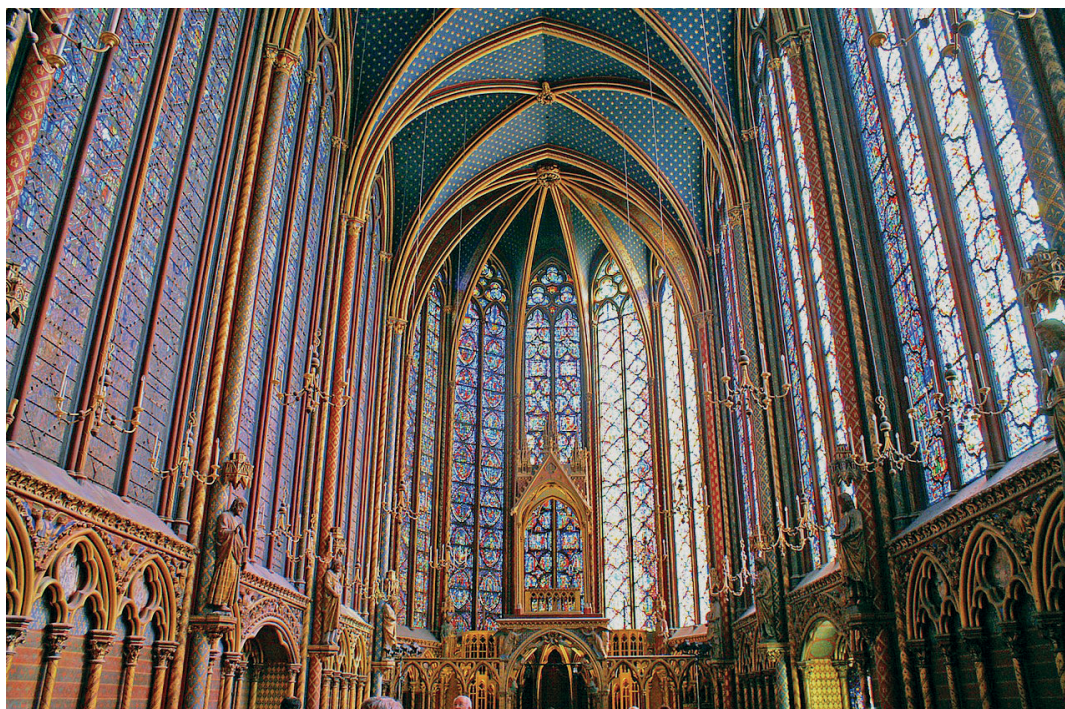


Az északi oldali vizsgált ablakai [1]

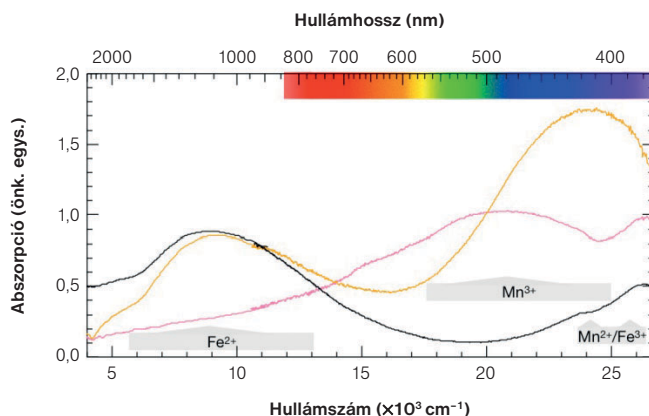
A mérések alapján kiderült, hogy a Sainte-Chapelle ablakai káliüvegből („fahamu-szilikátból”) készültek, valószínűleg bükkfa hamuval. (Más templomokban a római „alapüveg”, a szóda-mész-szilikát üveg is előfordult.)

A színtelen (fehér), sárga és lila üvegek színe a vas és a mangán kényes redoxegyensúlyából alakult ki. A „színtelen” üvegek eredetileg zöldesek, sárgások lehetnek, ezért a színt adó Fe^{2+} -ionokat mangán- vagy antimonvegyületekkel Fe^{3+} -má oxidálják. Az ókorban és a középkorban mangánforrásként a mangán-dioxid, barnakő szolgált. A francia mesterek is ezt használhatták, mert a Sainte-Chapelle ablakaiban csak nagyon kevés antimont mutattak ki. A lila üvegekben a mangán dominál. A sárga üvegek összetétele hasonlít a színtelenekéhez, és valószínű, hogy többszörös olvasztás/hűtés után érték el az ionok kívánt arányát.

A Sainte-Chapelle üveglablakain a kék és a vörös a legszembe-tűnőbb. A kék szín a kobalttól származik. (Gyakran használtak



A Sainte-Chapelle felső szintjén (fotó: Didier B., CC BY-SA 2.5)



Színtelen, lila és sárga üvegek jellegzetes abszorpciós spektruma [1]

rézvegyületet is, de a vizsgált kék üvegekben csak szennyezésként fordulhatott elő réz.) A kobalt valószínűleg német bányából, Freiberg környékéről jutott el Franciaországba. Az ércet kohászati feldolgozásában keletkező, kolbaltos, szilikátos salakból „smalt”-ot készítettek: ezt vették meg az „üvegyártók” és adagolták az olvasztókemencékbe. Agricola 16. századi leírása is ezt az eredetet támasztja alá: szerinte az Érchegységben bányászott ércből ezüstöt vontak ki a középkorban, és a nagy kobalttartalmú anyag csak melléktermék volt. A szilikáttartalmú salakot, bármelyik kobaltot rejtő ércből származott is, káliumtartalmú folyósítószerrel (pl. fahamuval) olvasztották meg és tisztították: ilyenkor kék üveg képződött, ez volt a smalt. Ezt többször megolvasztva, homokkal, káliumtartalmú anyagokkal keverve több-

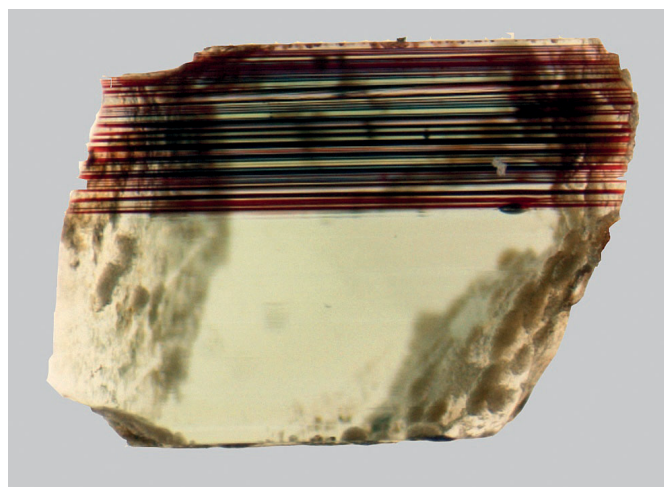


féle minőségű smaltot állíthattak elő. [2] A Sainte-Chapelle üvegablakain világosabb és sötétebb kék szín is megjelenik. Mivel a kék árnyalatú lapok elemi összetétele, a kobaltkoncentrációtól eltekintve, nagyon hasonló, ugyanabból az üvegműhelyből kerülhettek ki (persze az sem kizárt, hogy mindenhová ugyanaz a német bánya szállított).

A smaltot nem csak üvegablakokhoz használták: Rembrandt-nak szintén kedvenc festékalapanyaga volt. 1600 táján Middelburgben és Amszterdamban híres üvegműhelyeket állítottak fel az Antwerpenből és Itáliából érkező, nagy tudású mesterek. A smaltot ide is az Érchegységből szállították, és – hol máshol – szelmalmokban őrlték porrá. A holland smalt híresen jó minőségű volt.

Rembrandt nemcsak kék festéket készített belőle, hanem vörössel és sárgával különböző árnyalatokat kevert ki, sőt, a barnát is ezzel élénkítette. Sajnos az olajos kötőanyagban a smalt veszthet a színéből, és az élénk kék felületek megbarnulhatnak. [3]

Az átlátszó vörös üveg „tömegtermelése” középkori európai fejlemény; az ókorban, néhány kivételtől eltekintve (pl. Lükurgosz-serleg), átlátszatlan vörös üvegek készültek; ezek színét Cu(I)-oxid-kristályoknak tulajdonítják. A középkori vörös üvegek előállításáról azonban keveset tudunk. Abban már egyetértének a szakemberek, hogy az átlátszó vörös üvegek színe réz nanorészecskéktől származik. A középkori és számos jóval későbbi, átlátszó vörös üvegben legalább két réteg van: egy vékony vörös és egy vastagabb színtelen (fehér). [4]

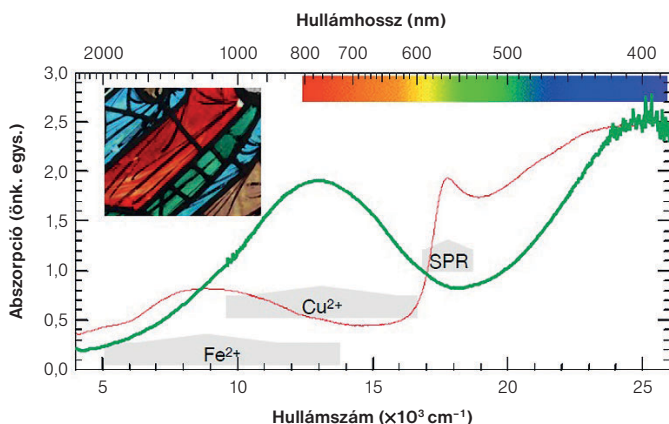


Sávok szerkezet a Yorki katedrális egyik vörös üveglemezában (1290–1300 körül). A kis réztartalmú, vörös sávok között nagyobb réztartalmúak jelennek meg [4]

keverésekor jöhetett létre. A vörös szín annak köszönhető, hogy a rézben dúsabb üvegből a mátrixhoz kevésbé kötődő Cu^+ -ionok hőkezelés közben viszonylag gyorsan diffundáltak a másik üvegbe, míg a nagyobb töltésű fémionok lassabban haladtak. A Cu^+ -ionok egy része az üvegmátrixban lévő Fe^{2+} -ionok hatására rézzé redukálódott. A kristálmagokon megindult a kristálynövekedés, és elegendően nagy kristályok alakulhattak ki ahhoz, hogy megjelenjen a vörös szín. Az átlátszó vörös üveg készítése nagy mesterségbeli tudást igényelt, a titkos recept pedig bizonyára növelte a mesterek tekintélyét. A sávok szerkezetű üveg középkori fortélya idővel eltűnt a praxisból. Az új eredmények viszont segíthetnek az üvegek korának, eredetiségének megállapításában, a színes üvegek középkori kereskedelme, a „technológiatranszfer” feltérképezésében. [4]



A vörös üveg mintázata a sávok egyenetlen eloszlása miatt alakulhatott ki (Sainte-Chapelle) [1]



Vörös és zöld üvegek a megfelelő abszorpciós spektrumokkal (SPR: felületi plazmonrezonancia) [1]

A réz többnyire Cu^+ - és Cu^{2+} -formában jelenik meg az üvegben. Az első esetben lényegében színtelen, a másodikban halványkék vagy zöld üveg keletkezik, a mátrixtól függően. Az oxigénben gazdag környezet a kékes-zöldes színnek kedvez. Kellőképpen redukáló környezetben azonban fémréz is kiválik. Ha a fémrézecskek elég kicsik – néhány tíz nanométeresek – és szétoszlanak az üvegben, vörös szín alakulhat ki. Itt azonban nem ér véget a történet.

A Sainte-Chapelle vörös lapkáiban több vörös sáv is követi egymást. Ilyen ablakok valószínűleg nem készültek a 14. század után. Előállításuk feltételezett titkára csak nemrég derült fény. Középkori ablakokból származó üvegdarabkák (fény- és elektronmikroszkópos, illetve röntgenspektroszkópiás és elektronszórás) vizsgálatok rájöttek, hogy a sávok szerkezet egy több és egy kevesebb réz tartalmazó, enyhén színezett üveg részleges

¹ A fémszemcsék felületén levő atomok szabad elektronjainak mozgásával együtt járó elektronsűrűség-hullámok, a felületi plazmonok is abszorbeálhatnak fotonokat.

IRODALOM

- [1] Myrtille O. J. Y. Hunault et al., *Journal of Archaeological Science* (2021) 35, 102753.
- [2] Philippe Colombar et al., *Minerals* (2021) 11/6, 633.
- [3] <https://www.rijksmuseum.nl/en/stories/operation-night-watch/story/smalt-research> (2022. 01. 10.)
- [4] Jerzy J. Kunicki-Goldfinger et al., *Journal of Archaeological Science* (2014) 41, 89.